- 19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND
- **® Offenlegungsschrift** @ DE 4039151 A1
- 6 Int. Cl.5: C 09 K 3/10 C 08 G 18/10

C 08 G 18/48

// COBJ 3/03,COBL 57:00,75:00,95:00



DEUTSCHES **PATENTAMT** (21) Aktenzeichen:

P 40 39 151.5 9. 12. 90 2 Anmeldetag:

(i) Offenlegungstag: 11. 6.92

(7) Anmelder:

BBZ Bauchemie GmbH, 4154 Willich, DE

② Erfinder:

Müller, Werner, 6711 Großniedesheim, DE

(S) Verfahren zur Herstellung von stabilen Injektionsmassen

DE 40 39 151

1

Beschreibung

Die Ersindung betrifft die Herstellung und Anwendung neuartiger, sehr stabiler Injektionsmassen zur Abdichtung vorzugsweise wasserführender Poren, Kapillaren, Fugen, Rissen, Spalten und Klüften in Baustoffen, Bauteilen, Kanalsystemen und in geologischen Struktu-

Die Injektionsmassen können größere Mengen an Wasser enthalten, ohne daß ein relevanter Verlust des 10 eingeschlossenen Wassers an der Luft eintritt.

Sie zeichnen sich durch eine sehr hohe mechanische Festigkeit bei großer Elastizität aus.

Mit den Injektionsmassen nach dem Anspruch der Erfindung ist es möglich, selbst stark und unter hohem 18 Druck fließendes Wasser z. B. bei Wassereinbrüchen im Tunnelbau in kürzester Zeit absolut dauerhaft abzu-

Nach dem Stand der Technik ist es bekannt, zur Abdichtung wasserführender Baustoff- oder Gebigsstrukturen reaktiv härtende Stoffe zu verwenden. In großem Umfang werden für solche Injektionen Gemische aus Polyolon mit Polyisocyanaten verwendet, die durch Addition zu den bekannten Polyurethanen reagieren.

Es sind nach dem Stand der Technik auch Systeme 25 bekannt, bei denen ein bestimmtes Polyisocyanatgemisch mit Wasserglas umgesetzt wird. Daraus resultiert ein spröd-harter Körper, der aus einem anorganischen/ organischen Zweiphasensystem besteht.

Schließlich werden zur abdichtenden Injektion was- 30 serführender Strukturen auch Isocyanat-Prapolymere verwender, die bei Kontakt mit dem Wasser in der Baustoffstruktur stark aufschäumen und dabei schnell härten. Durch diese Volumenvergrößerung soll eine besonders wirtschaftliche und durch die spontane Reaktion 35 mit Wasser eine schnelle Abdichtung erreicht werden.

Nachteilig ist bei diesen Systemen nach dem Stand der Technik aber, daß die Schaumstruktur sehr ungleich ausfällt und das alle aus der NCO:H2 O-Reaktion mit CO2 getriebenen Polyurethanschäume eine offenzellige 46 Schaumstruktur besitzen, mithin langfristig und vor allem bei hohem Druck nicht wasserdicht sein können.

Nach dem Stand der Technik muß bei solchen Schaumsystemen deshalb auch immer zusätzlich mit einem nichtschäumenden Injektionsmaterial nachinjiziert 45 werden, um einen langfristigen Abdichtungseffekt sicherzustellen.

Es war deshalb überraschend, daß durch Vermischen von Additionsverbindungen aus Di- oder Polyisocyanaten mit bestimmten Polyethern mit freien NCO-Grup- 50 pen (sogenannten NCO-Präpolymeren) mit wäßrigen Polymerdispersionen oder Bitumenemulsionen in schneller Reaktion außerordentlich stabile, homogene Massen erhalten werden können, mit denen durch Injektion in die wasserführende Struktur auch starke 55 Wassereinbrüche sofort und sicher und ohne daß Nacharbeiten notwendig sind, abgedichtet werden können.

Es ist grundsätzlich bekannt, Additionsprodukte aus Di- oder Polyisocyanaten und Polyolen herzustellen und diese mit Wasser umzusetzen. Auch Beschleuniger und 60 Verzögerer für diese Umsetzung sind bekannt. Dabei entstehen schaumige Reaktionsprodukte, aus denen unter Zusatz bestimmter Additive stabile Schaumstoffe gewonnen werden können, die allgemein als Polyurethan-Schäume bezeichnet werden.

Herstellung und Verarbeitung solcher Additionsverbindungen und ihre Reaktionen, auch unter technischen Bedingungen sind dem Fachmann wohlbekannt und in

umfangreich verfügbarer Literatur ausführlich beschrieben. Eine umfassende Darstellung findet sich z. B. in Vieweg/Höchtlen: Kunststoffhandbuch, Bd. VII "PO-LYURETHANE", Hanser Verlag, München 1966 und

2

1983 (Neuauflage, Hrsg. G. Oertel). In der DE-AS 23 47 299 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanharnstoffgelen unter Mitverwendung von Polyaminen und Wasser und/oder Alkohol als Kettenverlängerer beschrieben.

Weiter sind in der DE-AS 25 38 716 und DE-PS 25 21 265 Polyurethanharnstoff-Gele unter Mitverwendung von Polyaminen und Wasser/und oder Alkohol als Kettenverlängerer beschrieben, aus denen mikroporöse Formkörper als Verbandmaterial oder als Träger für Duftstoffe hergestellt werden können und die bei der Verfestigung eine Schaumphase durchlaufen. Die Systeme nach diesen Anmeldungen können ebenfalls Füllstoffe und ggfs. gelöste fremde Polymere enthalten.

Im Gegensatz zu diesen bekannten Gelkörpern gehen die Injektionsmassen nach der anspruchsgemäßen Erfindung grundsätzlich von einem Reaktionsmechanismus aus, bei dem eine Additionsverbindung aus mehrfunktionellen Isocyanaten mit einer wäßrigen Dispersion polymerisierter, ungesättigter olefinischer Verbindungen oder Polyurethane oder ggfs. auch einer Bitumenemulsion umgesetzt wird, wobei die Dispersionen aus ungesättigten olefinischen Verbindungen aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt werden.

Amine als Kettenverlängerer werden nicht benötigt. wohl können aber die aus der Literatur als Reaktionsbeschleuniger allgemein bekannten tertiäre Amine als Katalysatoren selbstverständlich mitverwendet werden.

Bei der Vermischung der Komponenten zu Herstellung der Injektionsmassen nach dem Anspruch dieser Erfindung entsteht ein Zweiphasensystem. Die freien NCO-Gruppen des Isocyanat-Präpolymeren reagièren mit dem Dispersionsmittel (Wasser) der olefinisch ungesättigten Dispersion (bzw. der Polyurethandispersion oder der bituminösen Emulsion) zu einem Polyharnstoff.

Dadurch wird der Dispersion bzw. Emulsion das notwendige Dispersionsmittel sofort entzogen. Die Dispersion koaguliert durch den Entzug des Dispersionsmittels spontan, so daß ein homogener Körper entsteht, der aus einer sich gleichmäßig durchdringenden Struktur aus den Polymeren der olefinisch ungesättigten Dispersion (bzw. der Polyurethandispersion/der Bitumenemulsion) und dem neu gebildeten Polyurethanharnstoff besteht.

Die Kettenlänge der bei der Reaktion entstehenden Polyurethanharnstoffe ist dabei für die Eigenschaft des Reaktionsproduktes von zweitrangiger Bedeutung und nicht kritisch. Die Eigenschaft des entstehenden Körpers wird weitestgehend durch das Eigenschaftsprofil der eingesetzten Dispersion/Emulsion bestimmt.

Die für die Herstellung der Isocyanat-Additionsprodukte geeigneten Polyether mit freien OH-Gruppen sind allgemein bekannt und werden großtechnisch hergestellt. Bevorzugt werden solche Produkte, die linear oder nur schwach verzweigt aufgebaut sind, mit Mol-Gewichten zwischen 500 und 10 000, besonders bevorzugt sind die sogenannten Polyethylenglykole und/oder Polypropylenglykole. Diese Produkte sind z.B. in Firmenschriften der Höchst AG, Frankfurt unter der Bezeichnung PEG und der BASF AG, Ludwigshafen, unter der Bezeichnung PLURIOL und der Hüls AG, Marl 65 unter der Bezeichnung POLYDIOL ausführlich beschrieben.

Weiter können natürlich die in der Literatur (Kunststoff-Handbuch, Band VII, wie bereits zitiert) und in den

3

DE 40 39 151

zitierten Schriften DE-PS 25 21 265, DE-AS 23 47 299, DE-A\$ 25 38 718, beschriebenen oder ähnlich aufgebaute und bekannten Präpolymere verwendet werden.

Als geeignete Isocyanate für die Herstellung der Additionsverbindungen können alle bekannten, mehrfunktionellen Isocyanate verwendet werden. Auch diese geeigneten Isocyanate sind allgemein bekannt und in der bereits zitierten Literatur beschrieben.

Eine ausführliche Darstellung dieser Spezies findet sich auch bei W. Siefgen in Liebigs Annalen der Chemie. 10 Nr. 562, Seite 75 ff.

Aus wirtschaftlichen Gründen werden zur Herstellung der beschriebenen Additionsverbindungen großtechnisch verfügbare Di- oder Polyisocyanate wie MDI (2,4 oder 4,4 Diphenylmethandiisocyanat), TDI (Tolouli- 15 dendiisocyanat), HDMI (Hexamethylendiisocyanat) oder IPDI (Isophorondiisocyanat) bevorzugt.

Die Additionsverbindungen aus den genannten Polyethern und Isocyanaien werden nach bekannter Technik so hergestellt, daß die für das erreichen des notwen- 20 digen Überschusses an freien NCO-Gruppen notwendigen Isocynatmengen mit der rechnerisch aus den verfügbaren OH-Gruppen notwendigen Menge an Polycthern- ggfs. unter Katalyse durch tertiäre Amine oder geeignete Metallverbindungen und Erwärmung - un- 25 ter Ausschluß von Feuchtigkeit - zweckmäßig also unter Inertgas oder im Vakuum - umgesetzt werden.

Auch dieses Verfahren ist dem Fachmann geläufig und aus der Literatur bekannt, muß also nicht näher beschrieben werden.

Am Markt sind aus großtechnischer Produktion geeignete Prapolymere auf Basis MDI, TDI und HMDI und den beschriebenen Polyethern unter verschiedenen Triviaibezeichnungen (bzw. Markennamen) verfügbar. Diese sind natürlich besonders bevorzugt.

Die Viskosität der Präpolymere aus mehrfunktionellen Isocyanaten und Polyethern der beschriebenen Art ist oft relativ hoch, so daß die Systeme zur Verarbeitung verdünnt werden müssen. Geeignete Verdünner sind im Prinzip alle Lösemittel, die keine OH-Gruppen enthal- 40 ten und nicht mit dem Präpolymeren reagieren können. Wegen ihrer Flüchtigkeit sind Lösemittel aber problematisch. Zur Verdünnung der Injektionsmassen nach dem Anspruch dieser Erfindung werden deshalb solche nicht- oder schwerflüchtigen Stoffe bevorzugt, die allge- 4s mein als Weichmacher bezeichnet werden. Eine umfassende Beschreibung dieser jedem Fachmann bekannten Stoffe findet sich in Kittel: Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band III Verlag W.A. Colomb, Berlin - Oberschwandorf.

Auch die für die Herstellung der Injektionsmassen nach dem Anspruch der Erfindung notwendigen wäßrigen Dispersionen olefinisch ungesättigter Verbindungen oder Polyurethane oder Bitumenemulsionen werbekannt.

Dispersionen olefinisch ungesättigter Verbindungen werden hergestellt durch Polymerisation von monomeren ungesättigten Olefinen wie beispielsweise Vinylacetat, Vinylchlorid, Butadien, den Propensäuren und ihren 60 Estern, Styrol, Isopren, Chloropren, in Wasser unter Mitverwendung bestimmter Tenside oder bekannter wasserlöslicher Hochpolymere als Schutzkolloide. Im englischen Sprachraum bezeichnet man diese Produkte auch als Latex (Latices).

Eine aussührliche Beschreibung der Dispersionen nach dem Anspruch dieser Erfindung findet sich 2. B. in Kittel: Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band 1/Teil 3 Verlag W. A. Colomb, Berlin - Oberschwandorf, 1974.

Ihre Herstellung wird u. a. beschrieben in Puntigam/ Völker: Acryl- und Methacrylverbindungen Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1967.

Die Eigenschaften solcher für die Herstellung der Injektionsmassen nach dem Anspruch dieser Erfindung geeigneten Dispersionen sind in den Firmenschriften der Hersteller ausführlich beschrieben. Nur als Beispiel für geeignete Dispersionen zur Herstellung der anspruchsgemäßen Injektionsmassen werden genannt: Mowilith-Dispersionen der Höchst AG, Frankfurt,

Acronal- und Propiofandispersionen der BASF AG, Ludwigshafen,

Vinnapas-Dispersionen der Wacker Chemie, München, Neoprene-Latex der Du Pont de Nemours GmbH, Düsseldorf.

Bedingt durch die Vielzahl der zur Herstellung solcher Dispersionen verfügbaren Grundstoffe und die Möglichkeit, Mischpolymere aus verschiedenen Monomeren herzustellen, werden Dispersionen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt. Umfangreiche Versuche haben gezeigt, daß alle Dispersionen, un-abhängig von den bei ihrer Herstellung eingesetzten Monomeren und Schutzkolloiden, durch Umsetzung des Dispersionsmittels (Wasser) mit Präpolymeren der beschriebenen Art koaguliert werden können. Sie sind deshalb grundsätzlich auch alle geeignet zur Verwendung als Komponente in Injektionsmassen nach dem 30 Anspruch dieser Erfindung.

Bevorzugt für die Herstellung von Injektionsmassen nach dem Anspruch dieser Erfindung werden aber solche Typen, die zähelastische Filme mit hoher chemischer Beständigkeit vor allem im alkalischen Milieu lie-35 fern. Solche Qualitäten kann der Fachmann aus den ausführlichen Schriften der Hersteller leicht auswählen.

Statt der beschriebenen Dispersionen können zur Umsetzung mit den Polyisocyanat-Prapolymeren auch wäßrige Bitumenemulsionen verwendet werden. Solche Bitumenemulsionen sind durch einemulgieren von aufgeschmolzenem Bitumen in Wasser, vorzugsweise unter Mitverwendung kationischer, anionischer oder nichtionogener Tenside als Emulgatoren leicht zugänglich und großtechnisch verfügbar.

Auch Kombinationen von Bitumenemulsionen mit modifizierenden Polymeranteilen, vorzugsweise mit Dispersionen des Chloroprens oder Butadiens, sind bekannt und können als Komponente zur Herstellung von Injektionsmassen nach dem Anspruch dieser Erfindung verwendet werden,

Schließlich ist es für bestimmte Anwendungen, z. B. für das Verfüllen großer Hohlraume, möglich dem System geeignete Zuschläge als Pigmente Füllstoffe oder Fasern aus Kunststoff, Glas, underen bekannten Grundden großtechnisch hergestellt und sind dem Fachmann 53 stoffen zuzumischen. Auch die Zugabe von Zement kurz vor der Injektion ist möglich und kann bei bestimmten Anwendungen nützlich sein.

Eine aussührliche Beschreibung der geeigneten Zuschlagstoffe findet sich in Kittel: Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band 2 Verlag W.A. Colomb, Berlin-Oberschwandorf, 1974.

Für besondere Anwendungen kann es erwünscht sein, die Injektionsmassen nach dem Anspruch dieser Erfindung mit einer Schaumstruktur herzustellen. So können mit solchen geschäumten Strukturen größere Hohlräume besonders wirtschaftlich verfüllt werden. Zur Herstellung solcher geschäumter Strukturen kann die bekannte NCO:H2O-Reaktion genutzt werden, die CO2

DE 40 39 151 A1

liefert, das als Treibmittel wirkL

Da bei Präpolymeren mit niedrigem Gehalt an NCO-Gruppen eine ausreichende CO₂-Ausbeute nicht zu erwarten ist, kann es zweckmäßig sein, der Reaktionsmischung zusätzlich noch eine geringe Menge an Di- oder Polyisocyanat beizumischen. Es ist auch zweckmäßig, bei solchen Anwendungen Katalysatoren mitzuverwenden, die vorzugsweise die Reaktion NCO:H₂O und damit die CO₂-Bildung katalysieren. Ein geeignetes Produkt ist z. B. Dimethylethanolamin oder das Diazobicy- 10

Die Beschäffenheit der Schaumstruktur solcher aufgeschäumter Injektionsmassen nach dem Anspruch dieser Erfindung kann mit Oberflächenaktiven Stoffen — sogenannten Surfactants oder Tensiden — sehr genau beeinflußt werden. Dem Fachmann ist auch diese Möglichkeit wohlbekannt. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter oberflächenaktiver Substanzen findet sich in Kunststoff-Handbuch, Band VII (bereits zitiert) und in Stache: Tensid-Taschenbuch, Hanser-Verlag, München.

Zur Verarbeitung der Injektionsmassen nach dem Anspruch dieser Erfindung sind handelsübliche Mehrkomponenten-Dosierpumpen und Mischeinrichtungen geeignet, wie sie z. B. auch zur Verarbeitung von Polyurethanharzen und Schäumen verwendet werden. Die 25 Technik ist bekannt und muß nicht näher beschrieben werden.

Beispiele

Beispiel 1

Es wurde ein Zweikomponentensystem hergestellt, bestehend aus einer Komponente A, diese hergestellt aus 50 GT eines handelsüblichen Präpolymeren aus TDI und 50 GT Tributylphosphat und einer Komponente B, diese hergestellt aus 95 GT einer handelsüblichen Terpolymerdispersion aus Ethylen, Vinylacetat und Vinylchlorid mit einem Festkörper von 50% und 5 GT Triethylendiamin als 20%ige Lösung in Propylenglycol.

Die Komponenten wurden mit einer Volumetrisch 1:1 dosierenden Hochdruckpumpe über getrennte Schlauchleitungen in einen Mischkopf gefördert und dort über ein statisches Mischrohr (Kenics-Mischer) vermischt und ausgeträgen.

Es resultierte eine homogene Masse, die innerhalb von 90 Sekunden zu einem außerordentlich zähen, festen Körper verfestigt war.

Unter Verwendung eines Injektionspackers wurde die gleiche Masse in einen Betonkörper injiziert, in dem 50 ein Spalt angeordnet war der mit Wasser unter einem Vordruck von 5 bar durchströmt wurde. Der Wasserdurchfluß wurde innerhalb von 2 Minuten völlig gestoppt. Bei einer durch Kernbohrung erfolgten Überprüfung konnte festgestellt werden, daß der Spalt 55 gleichmäßig und vollständig mit dem homogenen Reaktionsprodukt verfüllt war.

Beispiel 2

Es wurde wie unter Beispiel eins beschrieben verfahren, jedoch als Dispersion eine handelsübliche Acryldispersion aus kurzkettigen Acrylstern verwendet. Das resultierende Reaktionsprodukt war erwartungsgemäß wesentlich härter als das Produkt aus Beispiel eins. Die abdiehtende Wirkung bei dem bereits beschriebenen Versuch war exakt die die gleiche.

40 39 131 AI

6 Beispiel 3

Es wurde wie unter Beispiel eins beschrieben verfahren, die verwendete Dispersion jedoch auf einen FK von 40% mit Wasser verdünnt. Das Reaktionsprodukt war praktisch identisch mit dem aus Beispiel 1.

Beispiel 4

Es wurde ein Zweikomponentensystem hergestellt, bestehend aus einer Komponente A, diese hergestellt aus 50 GT eines handelsüblichen Präpolymeren aus TDI mit einem NCO-Gehalt von 1,5, 50 GT Tributylphosphat als Verdünner und 3 GT und eines Polyisocyanates mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von 30 Gew.% und einer Komponente B, diese hergestellt aus 90 GT einer handelsüblichen Terpolymerdispersion aus Ethylen, Vinylacetat und Vinylchlorid mit einem Festkörper von 50% und 8 GT Wasser, 2 GT Dimetylethanolamin und einem GT eines wasserlöslichen Silicontensides.

Die Komponenten wurden mit einer Volumetrisch 1:1 dosierenden Hochdruckpumpe über getrennte Schlauchleitungen in einen Mischkopf gefördert und dort über ein statisches Mischrohr (Kenies-Mischer) vermischt und ausgetragen.

Es resultierte eine homogene Masse, die innerhalb von 110 Sekunden unter schwachem aufschäumen zu einem außerordentlich zähen, festen Körper mit sehr 30 feinzelliger Struktur verfestigt war.

Unter Verwendung eines Injektionspackers wurde die gleiche Masse in einen Betonkörper injiziert, in dem ein Spalt angeordnet war der mit Wasser unter einem Vordruck von 5 bar durchströmt wurde. Der Wasserdurchfluß wurde innerhalb von 2,5 Minuten völlig gestoppt. Bei einer durch Kernbohrung erfolgten Überprüfung konnte festgestellt werden, daß der Spalt gleichmäßig und vollständig mit dem homogenen Reaktionsprodukt verfüllt war.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von stabilen Injektionsmassen, erhalten durch Umsetzung

a) eines 1 bis 24 Gew.% NCO-Gruppen enthaltenden Additionsproduktes, erhalten durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanates mit einem Hydroxylgruppen enthaltenden Polyether mit mehr als 40 Gew.% Ethylenoxyd. Verhältnis NCO/OH des Additionsproduktes größer als 1,

b) einer wäßrigen Dispersion aus olefinisch ungesättigten Verbindungen oder Polyurethanen oder einer Bitumenemulsion,

c) gegebenenfalls Wasser,

d) gegebenenfalls einem an sich bekannten Reaktionsbeschleuniger oder Verzögerer für die Umsetzung der Stoffe a, b, und c,

e) gegebenenfalls einem inerten Verdünnungsmittel für a, das mit den Bestandteilen b, c und d mischbar ist, vorzugsweise einem Alkohol oder einem Ester.

f) gegebenenfalls einem freien Di- oder Polyisocyanat als Zusatzmittel für a,

dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die Komponenten in einem Schuß zusammengibt und injiziert oder die Komponente b. gegebenenfalls vermischt mit den Komponenten c und d, mit der DE 40 39 151 A1

7

Komponente a, diese gegebenenfalls vermischt mit der Komponente e und gegebenenfalls ebenfalls Bestandteilen der Komponente d und f zusammengibt und unter intensiver Vermischung vereinigt und so ein reaktionsfähiges Gemisch herstellt, welches injizierbar ist.

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten durch Dosierpumpen gefördert und kurz vor der Injektion durch eine geeignete Mischeinrichtung intensiv vermischt 10 werden.

 Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Mischeinrichtung ein mechanisch angetriebener Mischer verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch ge- 15 kennzeichnet, daß die Vermischung im Gegenstrominjektionsprinzip erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Mischeinrichtung ein statisches wirkendes Mischsystem verwendet wird. 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,daß als Polyether für die Additionsverbindung ein Produkt mit einem Mol-Gewicht zwischen 500 und 10 000 eingesetzt wird.

 Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch ge- 2s kennzeichnet, daß dem System allgemein bekannte Farbstoffe, Füllstoffe und/oder verstärkende Fasern einverleibt werden können.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsprodukt ein homogener, blasenfreier Körper ist.

 Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet daß der Reaktionsmasse oberflächenaktive Substanzen zugemischt werden können.
Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die resultierenden Reaktionsprodukte eine feinzellige oder mikroporöse Schaumstruktur aufweisen. 8

40

45

50

55

60

65

-Leerseite-

THIS PAGE LEFT BLANK